

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-283094

(43)Date of publication of application : 29.10.1993

(51)Int.Cl. H01M 8/10

H01M 8/04

H01M 8/06

(21)Application number : 04-103896 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 31.03.1992 (72)Inventor : IKETANI HIROTOSHI

TSURUTA SHINJI

(54) FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate the complex moisture control, and make a solid highpolymer electrolyte fuel cell compact by collecting the moisture generated in the oxygen pole side and the moisture transferred from the hydrogen pole side to the oxygen pole side inside of a battery cell, and transferring these moisture to the hydrogen pole side through the porous material with the surface tension.

CONSTITUTION: A hydrogen electrode 12 for fuel and an oxygen electrode 13 for oxidant are provided in both sides of laminated solid highpolymer electrolyte films 11, and a hydrogen passage 14 and an oxygen passage 15 are provided through a partitioning plate 16 along both the poles. In the hydrogen pole 12, the porous material 17 made of phenol resin is provided as a moisture passage along both the passages to cover a part of the hydrogen pole 12. Water is thereby transferred between the hydrogen pole 12 and the porous material 17 at a part covered with the porous material 17, and the reaction of the hydrogen pole 12 is performed at uncovered parts. During the operation, water is flowed from

the hydrogen pole 12 to the oxygen pole 13 through the electrolyte films 11, and the flowed water is stored in a water receiver parts 20, and thereafter, the water is circulated by the capillarity.

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fuel cell characterized by to consist of a solid-state polyelectrolyte pinched by the fuel electrode, the oxidizer pole, and a fuel electrode and an oxidizer pole, and for the part to which a fuel electrode and an oxidizer pole are connected at a moisture path, and touch the moisture generating pole of a path at least in the fuel cell whose one of a fuel electrode and the oxidizer poles is the electrode (moisture generating pole) which generates moisture to consist of matter which has moisture permeability.

[Claim 2] The fuel cell characterized by an electrolyte containing a solid-state polyelectrolyte, and absorptivity or the water retention matter in the fuel cell which consists of an electrolyte pinched by the fuel electrode, the oxidizer pole, and a fuel electrode and an oxidizer pole.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fuel cell has been conventionally developed as a large-sized generation-of-electrical-energy system. Therefore, the name a "cell" is a kind of power generating plant of a certain thing, and serves as a fuel-supply system, the water makeup system, a combustion-control system, a cold energy control system, and a complicated generation-of-electrical-energy system that consisted of the alien system focusing on the fuel cell cel.

[0003] The solid-state molecule electrolyte mold fuel cell attracts attention as a possible fuel cell of the simplification of a system, and the formation of small lightweight in order not to use the matrix holding the electrolytic solution and this like a phosphoric acid fuel cell or an alkali electrolytic-solution mold fuel cell which operate at the low temperature which can operate at the low temperature not more than 100-degree-C order or it, and applies to this.

[0004] This fuel cell is characterized by using the solid-state polyelectrolyte

which consists of a high molecular compound which has ion-exchange ability instead of the electrolytic solution as an electrolyte, and, thereby, has realized electrolytic spill inhibition, mixed prevention of the reacting matter of positive-negative two poles, etc. by the simple system.

[0005] However, in order to use a solid-state polyelectrolyte normally, supply of the moisture which serves as a solvent of ion by humidifying an electrolyte membrane and an electrode etc. is indispensable.

[0006] For example, in the fuel cell of the type which a hydrogen cation (proton) moves in the inside of an electrolyte, in the case of the direct conversion especially by the organic fuel, in order that water may generate by the oxidizer pole (anode plate, cathode) side to consumption of water taking place, makeup of the water to a fuel electrode and clearance of the water of an oxidizer pole front face are needed [desiccation of a fuel electrode (cathode, anode) tends to take place, and].

[0007] When the example of the fuel cell of oxygen and a hydrogen reaction type using a proton conductivity solid-state polyelectrolyte shows, it is at a fuel electrode (hydrogen pole) side. $H_2 \rightarrow 2H^{++} + 2e^-$ (1)

With an oxygen pole side $2H^{++} + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$ (2)

***** advances. In a fuel electrode side, since hydrogen gas is always supplied, the moisture of an electrode surface transpires with this gas, and surface

desiccation takes place. Therefore, the electrochemical reaction by the oxidation catalyst which exists in an electrode surface is checked, ionic dissociation is further checked also in the solid-state polyelectrolyte near the fuel electrode, and ionic conduction capacity declines. In an oxidizer pole side, since moisture is generating in the electrode surface, the contact to a catalyst front face and reacting matter, i.e., oxygen, is barred, and electrochemical reaction is checked.

[0008] Moreover, at the example of the direct conversion by the organic fuel, for example, a methanol, the reaction by the side of an oxidizer pole is a reaction by the side of a fuel electrode (methanol pole), although it is the same as the upper example (formula (2)). $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + \text{CO}_2$ ** (3)

Since it comes out, and it is accompanied by consumption of water so that it may be shown, the moisture of an electrode surface becomes easier to run short.

[0009] On the other hand, it sets to the fuel cell of oxygen and a hydrogen reaction type using the anion conductivity solid-state polyelectrolyte of the type to which a hydroxyl ion (OH^-) moves the inside of an electrolyte, and is at a fuel electrode (hydrogen pole) side. $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ (4)

With an oxidizer pole (oxygen pole) side $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (5)

advances.

[0010] Moreover, if the above-mentioned solid-state polyelectrolyte is applied to methanol direct conversion, the reaction of an oxidizer pole (oxygen pole) is a

reaction of a fuel electrode (methanol pole), although it is the same as that of the reaction of the above-mentioned formula (4). $\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$ (6)

It comes out, and it is and clearance of the water generated at reverse by lack of the water by the side of an oxidizer pole and the fuel electrode side serves as a proton conductivity solid electrolyte with a problem.

[0011] However, when the electrolyte of which type is used, in order to solve the above problems, the fuel cell of the conventional solid-state polyelectrolyte mold was equipped with the complicated pipe lines, such as a system which controls the water makeup system, the temperature of gas, and the rate of flow which used the pump, the blower, etc., and generation water is made to ****, the drive system, and the control system.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, when control of the moisture balance of two electrodes makes it operate normally in a fuel cell, it is important, and with a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell, it is required especially that moisture control of the electrolyte itself and conjointly fine control should be performed. However, it not only becomes the hindrance of the formation of small lightweight which is the original advantage of the fuel cell of a solid-state polyelectrolyte mold to incorporate the device for such control, but in

the case of a low-temperature actuation mold, there is a problem that various difficulties, such as being needed, follow the energy supply from the outside also on **** of generation water.

[0013] This invention offers the fuel cell which can perform operation without such complicated moisture control.

[0014]

[Means for Solving the Problem and its Function] Invention of the 1st of this application is the fuel cell characterized by to consist of a solid-state polyelectrolyte pinched by the fuel electrode, the oxidizer pole, and a fuel electrode and an oxidizer pole, and for the part to which a fuel electrode and an oxidizer pole are connected at a moisture path, and touch the moisture generating pole of a path at least in the fuel cell whose one of a fuel electrode and the oxidizer poles is the electrode (moisture generating pole) which generates moisture to consist of matter which has moisture permeability.

[0015] Setting to this application, a moisture generating pole shows the thing of the electrode which generates water by the fuel electrode at the time of operation of a fuel cell, or the electrode reaction in oxidizer best quality.

[0016] That is, in order that an oxygen pole may generate water by electrode reaction as shown in a formula (2) when the electrolyte of proton conductivity is used, an oxidizer pole turns into a moisture generating pole.

[0017] Conversely, when an anion conductivity electrolyte is used, as shown in a formula (4), a fuel electrode turns into a moisture generating pole.

[0018] An oxidizer pole [by which the laminating was carried out], and fuel electrode side is the exterior of a cell cel, and is connected by the moisture path, and the configuration of the fuel cell of this invention has the description in the place to which the moisture generated from the electrode moves the path in an osmosis operation of surface tension including the capillarity of water etc.

[0019] Therefore, the fuel cell of this invention has the path of two moisture which ties an oxidizer pole and a fuel electrode. That is, they are the usual path which passes along the solid-state polyelectrolyte film inside a cell cel, and the path of the exterior of the above-mentioned cell cel.

[0020] Moreover, since other descriptions of the configuration of the fuel cell of this invention move moisture through this external path, they are in the point of using only an osmosis operation of water and not using power plants, such as a pump and a blower.

[0021] Therefore, piping accompanying all the power plants of a pump and others and it, the driving gear, and the control unit are not installed in this path.

[0022] although the path of the moisture of the exterior of a cell cel it be the description of the fuel cell of this invention and connect an oxidizer pole and a fuel electrode to it be what kind of thing as long as a moisture move without use

power, it usually consists of a porous body and a capillary tube so that a moisture move by the osmosis operation of surface tension etc., a thin slot, a hydrophilic front face, fiber, textiles, absorptivity polymers, and such mixture.

[0023] the ingredient which constitutes the above-mentioned path -- the ceramics, glass, plastics, and a metal and others -- plastics are desirable at the point which may be anything and which can give a configuration freely, and when you want a certain amount of thermal resistance, the porous body of fluororesin and heat curing resin, such as phenol resin (for example, thing to which the polyester nonwoven fabric etc. compound-ized the phenol resin particle), are desirable.

[0024] The path which consists of these ingredients may consist of selectively different ingredients, although even a fuel electrode may consist of same ingredients from an oxidizer pole.

[0025] Moreover, although a path may be continuously connected from an oxidizer pole even to a fuel electrode with these ingredients, these ingredients may be used nonsequentially and selectively. In short, as long as moisture can move freely through those of a cell with external (to except for the solid-state polyelectrolyte film inside a cell), and it, what kind of path is sufficient as the path of moisture to which an oxidizer pole and fuel electrode side is connected.

[0026] The water in a path may be filling the path continuously and may exist

intermittently all over a path. A typically continuous example is the case where the path to which an oxidizer pole and fuel electrode side is connected with a porous body is formed. Water fills the inside of a porous body continuously, and connects two poles. A typically intermittent example is the case where made the water receptacle under the oxidizer pole side, made the water by the side of an oxidizer pole dropped there, and a fuel electrode side is connected with a porous body to a water receptacle, when the solid-state polyelectrolyte of proton conductivity is used. At this time, water becomes discontinuous between an oxidizer pole and a water receptacle. What is necessary is to install a water receptacle in a fuel electrode side, and just to connect an oxidizer pole with a porous body from a water receptacle, when the solid-state polyelectrolyte of anion conductivity is used, of course.

[0027] Moreover, continuation and intermittence are also combinable. Drawing 10 is the schematic diagram of the fuel cell at the time of connecting with a common channel an all oxidizer pole [by which the laminating was carried out], and fuel electrode side. The fuel electrode 12 and the oxidizer pole 13 are formed in the both sides of the solid-state polyelectrolyte film 11 which carried out the laminating in drawing 10 . Along two poles, there are a path 14 of a fuel and a path 15 of oxygen, respectively, and this is separated by the separator 16. A fuel and an oxidizer (air) flow each path to the sense of arrow heads A and B,

respectively. The porous body 17 made of phenol resin which furthermore serves as a path of moisture along two poles 12 and 13 is formed, and the oxidizer pole and fuel electrode side is connected. In this case, the movable shutter 28 corresponding to the number of solid-state polyelectrolyte film is formed as shown in drawing. This shutter that can be opened and closed consists of electric insulators, and intercepts the electrical and electric equipment and water at the time of a closed state. It lets water pass in an open condition.

[0028] Usually, this shutter is a closed state and it has prevented a current flowing on both sides of a shutter. When the balance of the moisture of the both sides of a shutter is spoiled remarkably, temporarily, a shutter pours an aperture and water and recovers the balance of the moisture of the both sides of a shutter.

[0029] In the fuel cell of the laminated structure which carried out two or more laminatings of the cell cel, the fuel electrode side of arbitration can be connected the oxidizer pole side of arbitration. However, when connecting the fuel electrode side of arbitration the oxidizer pole side of arbitration generally, it is desirable to prevent the current leak which makes water discontinuous and flows through water by a certain approach of of an above-mentioned shutter and above-mentioned others.

[0030] To it, since both are same electric potential, the path to which an oxidizer

pole [of an adjacent cell cel] and fuel electrode side is connected does not have to make water discontinuous, and it can make it easy structure. Moreover, it is especially desirable structure also from the semantics made into the passage shortest of water.

[0031] Moreover, the path to which an oxidizer pole [of the same cell cel] and fuel electrode side is connected does not have to make water discontinuous current leak is slight and substantial not much satisfactory, either. Therefore, this can also be made into easy structure, and since the passage of water is also short, it is especially desirable structure.

[0032] In the fuel cell of this invention, an oxidizer pole [by which the laminating was carried out], and fuel electrode side is connected by the path of moisture in the exterior of a cell cel, and moisture can move now freely according to an operation of capillarity.

[0033] For example, since it will let the solid-state polyelectrolyte film pass and water will flow from a fuel electrode side to an oxidizer pole side inside a cell cel if a fuel cell operates when a proton conductivity electrolyte is used consequently, moisture becomes [an oxidizer pole side] abundance and moisture runs short [a fuel electrode side].

[0034] If the balance of the moisture of two electrodes collapses, moisture will move to a fuel electrode side with surface tension from an oxidizer pole side

through an external path, and the moisture by the side of a fuel electrode will be automatically supplied by it. Moreover, when an anion conductivity electrolyte is used, moisture is supplied to reverse from an oxidizer side to a fuel electrode side.

[0035] As mentioned above, in the fuel cell of this invention, water required for a fuel electrode or oxidizer pole side is always supplied automatically. And this makeup does not need power (energy expenditure) equipments, such as a pump, but the complicated piping system accompanying a power plant, an actuation system, and its control system are also unnecessary.

[0036] Furthermore, in this invention, it can be self-sufficient in the water which a fuel cell needs for fuel cell itself, and is unnecessary in makeup of the water from the outside. Thus, the fuel cell of this invention is a very easy cell system, and can be miniaturized.

[0037] Moreover, in this invention, water does not have required troubles, such as inhibition of the cell engine performance depended insufficient [the overage which is seen in supply by power plants, such as a pump, or supply] since it is always automatically supplied as enough, by surface tension.

[0038] Moreover, invention of the 2nd of this application is a fuel cell characterized by an electrolyte containing a solid-state polyelectrolyte, and absorptivity or the water retention matter in the fuel cell which consists of an

electrolyte pinched by the fuel electrode, the oxidizer pole, and a fuel electrode and an oxidizer pole.

[0039] That is, it is characterized by using the thing which made the absorptivity or water retention matter which the fuel cell of this invention supplies and holds [matter] moisture in [other than the high molecular compound (polyelectrolyte) which has the ion-exchange ability which is the quality of a main truss product of the usual solid-state polyelectrolyte as an electrolyte] the film, or may pass moisture according to a concentration gradient coexist.

[0040] A mimetic diagram explains the configuration and device of the electrolyte used for the fuel cell of this invention. The structure illustration of the electrolyte built over this invention in proton conductivity at drawing 1 is shown. In drawing 1 , as for the electrolyte 1 for fuel cells, absorptivity or the water retention matter 3 is held in the solid-state polyelectrolyte 2.

[0041] The mimetic diagram of the mass transfer within this electrolyte is shown in drawing 2 . While the electrolyte for fuel cells of this invention indicates that the ion (proton) conductivity of solid polymer electrolyte original is clear at drawing 2 , in order for work of absorptivity or the water retention matter to show absorptivity thru/or water retention himself, it maintains at the condition that the water generated on the oxidizer pole catalyst front face is absorb promptly, and the active substance can always be contact on a catalyst front face, and the

work which prevents desiccation on the inside of the film and the front face of a fuel electrode simultaneously is also shown.

[0042] That is, the proton generated by the fuel electrode side is conveyed to an oxidizer pole side (the direction of an arrow head 4) by the proton conductivity of a solid-state polyelectrolyte. Moreover, the water generated by the oxidizer pole side is sent by work of absorptivity or the water retention matter in a fuel electrode front face and an electrolyte like an arrow head 5 and arrow-head 5', and moisture is held.

[0043] moreover, the case of the solid-state polyelectrolyte of anion conductivity -- the above -- a case -- completely -- a solid-state -- a fuel electrode side -- having generated -- water -- the inside of an oxidizer pole front face and an electrolyte -- sending -- having -- moisture -- holding -- having .

[0044] While maintaining the electrolyte built over this invention as mentioned above at the condition that the water generated on one electrode catalyst front face is absorbed promptly, and the active substance can always be contacted in a catalyst front face in order to show absorptivity thru/or water retention oneself, the absorbed water diffuses the inside of an electrolyte according to a concentration gradient, and the work which prevents desiccation of the electrode surface of another side also shows it. The outstanding property in which the electrolyte itself can furthermore maintain ionic dissociation effective have [no

humidification from the outside] always and an ionic conduction property in this process is shown.

[0045] Therefore, it is not necessary to establish the special device for humidification and feed water and, and the device for generation water clearance can also be simplified in the fuel cell of this invention.

[0046] As the absorptivity concerning this invention, or water retention matter, gel compounds, such as water absorbing polymer compound; silica hydrogels, such as starch/acrylonitrile copolymer, bridge formation acrylate, and bridge formation polyethylene oxide, and conversion protein (gelatin), etc. can be used.

[0047] Moreover, the solid-state polyelectrolyte concerning this invention is a perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer (trade name; trade name-ermaplex BHD (**: Fiat make) which is anion exchange membrane can be mentioned as the cation exchange membrane of the polystyrene system which has a Nafion (product made from U.S. Du Pont) sulfonic group, and an anion conductivity solid-state polyelectrolyte.) as a proton conductivity solid-state polyelectrolyte.

[0048] The simplest process of the electrolyte concerning this invention is an approach of carrying out impregnation of the water solutions, such as absorptivity or water retention matter, for example, polyvinyl alcohol etc., to a solid-state polyelectrolyte.

[0049] However, it needs to be fixed in the solid-state polyelectrolyte under the

service condition, therefore these absorptivity or the water retention matter may need the processing for a solid state beforehand according to the conditions of the structure of a fuel cell, service temperature, a fuel, an oxidizer, etc. Therefore, after carrying out impregnation of the precursor of absorptivity or the water retention matter thru/or its solution to a solid-state polyelectrolyte, the approach of processing this precursor and fixing absorptivity or the water retention matter to an electrolyte membrane is effective. For example, after carrying out impregnation of the approach and silicic-acid alkali which process and insolubilize by the cross linking agent after carrying out impregnation of the water soluble polymer to a solid-state polyelectrolyte to the solid-state polyelectrolyte film, the approach of gelling by acid treatment etc. can be used.

[0050] Moreover, after casting simultaneously the solution of the solution of a solid-state polyelectrolyte, absorptivity, or the water retention matter as an approach of making absorptivity or the water retention matter living together in the phase which manufactures a solid-state polyelectrolyte, the approach of removing a solvent etc. can be used.

[0051] Thus, the fuel cell of this invention can be manufactured by combining the produced electrolyte membrane, a fuel electrode, and an oxidizer pole.

[0052] It has the description that control of the moisture balance of the positive-negative two poles which the electrolyte concerning this invention does

not almost have the need for humidification and feed water, and were separated by that moisture permeability by this film also becomes very easy.

[0053] Therefore, since it is made to move to the inside of an electrolyte, and an electrolytic opposite hand and the fuel cell of the solid-state polyelectrolyte mold of this invention using this electrolyte reuses a part of moisture which does not need the device for the electrolyte humidification through a fuel or an oxidizer, and is generated by the recombination reaction, it can also reduce thru/or simplify the device which the wastewater and the exhaust-steam processing made into a problem especially with a low temperature form fuel cell take.

[0054] Furthermore, also when using the fuel cell of this invention as a direct conversion mold fuel cell by organic fuels, such as a methanol, for example, when it can compensate the water consumed by the fuel electrode side with the generation water by the side of an oxidizer pole when using a proton conductivity solid-state polyelectrolyte, and using an anion conductivity solid-state polyelectrolyte, the water consumed by the oxidizer pole side can be supplied with the generation water by the side of a fuel electrode. Therefore, it becomes omissible [the formation of the small volume of the container for reaction water supply thru/or the water circulatory system].

[0055] Moisture control makes easy the electrolyte built over this invention as mentioned above, and the practically very advantageous property that control is

easy and that the fuel cell of this invention using this is small is shown.

[0056]

[Example] The example of the following this inventions is explained.

(Example 1) The fuel cell of the small solid-state polyelectrolyte mold of a laminating mold was made as an experiment. The magnitude of the cell cel by which the laminating was carried out is 3cm in 8cm long, 5cm wide, and thickness.

[0057] The fragmentary sectional view in which drawing 3 shows the 1 operation aspect of the fuel cell of the solid-state polyelectrolyte mold of this invention, and drawing 4 are part plans. This fuel cell is adjusted by the cooling section which is not illustrated so that it may become 60 degrees C at the time of operation.

[0058] In drawing 3 , the hydrogen (fuel) pole 12 and the oxygen (oxidizer) pole 13 are formed in the both sides of the solid-state polyelectrolyte film 11 which carried out the laminating. There are a path 14 of hydrogen (fuel) and a path 15 of oxygen (air) along two poles, respectively, and these are separated by the separator 16. Hydrogen (fuel) and oxygen (air) flow each path to the sense of arrow heads A and B, respectively. Moreover, each cel has flowed electrically.

[0059] The porous bodies 17 and 18 made of phenol resin which serve as a path of moisture along two poles 12 and 13, respectively are formed. A vertical sectional view is shown in drawing 4 . As shown in drawing 4 , porous bodies 17

and 18 have covered a part of hydrogen (fuel) pole 12 and oxygen (oxidizer) pole 13.

[0060] From the part which the porous body has covered, transfer of water is performed between two poles and a porous body. From the part which the porous body has not covered, a reaction with two poles, hydrogen (fuel), or oxygen (air) is performed. A porous body can decide two poles that a wrap pattern becomes the optimal according to each condition. since it is easy to dry the inlet port of hydrogen -- a pattern consistency -- high -- an outlet -- a consistency -- low -- etc. -- it is .

[0061] Porous bodies 17 and 18 have integral construction by the connection section 19 of a porous body, and water can move according to capillarity in the inside of a porous body.

[0062] During operation of a fuel cell, water passes along the solid-state polyelectrolyte film 11, and flows from the hydrogen (fuel) pole 12 to the oxygen (oxidizer) pole 13. The water generated by the reaction on the water which flowed, and the oxygen (oxidizer) pole 13 is sucked up by the porous body 18, passes along 19 with surface tension, and is supplied to 17. Water is again absorbed by the hydrogen (fuel) pole 12 from 17, and it circulates through the solid-state polyelectrolyte film 11.

(Example 2) The small solid-state polyelectrolyte mold fuel cell of a laminating

mold was made as an experiment. The magnitude of the cell cell by which the laminating was carried out is 3cm in 6cm long, 7cm wide, and thickness.

[0063] Drawing 5 is the fragmentary sectional view showing the 1 operation aspect of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell of this invention. This fuel cell is adjusted by the cooling section which is not illustrated so that it may become 60 degrees C at the time of operation.

[0064] In drawing 5 , the hydrogen (fuel) pole 12 and the oxygen (oxidizer) pole 13 are formed in the both sides of the solid-state polyelectrolyte film 11 which carried out the laminating. There are a path 14 of hydrogen (fuel) and a path 15 of oxygen (air) along two poles, respectively, and these are separated by the separator 16. Hydrogen (fuel) and oxygen (air) flow each path to the sense of arrow heads A and B, respectively.

[0065] The porous body 17 made of phenol resin which serves as a path of moisture along the hydrogen (fuel) pole 12 is formed. The porous body 17 has covered a part of hydrogen (fuel) pole 12 like said drawing 4 .

[0066] From the part which the porous body has covered, transfer of water is performed between a hydrogen (fuel) pole and a porous body. From the part which the porous body has not covered, the reaction of a hydrogen (fuel) pole and hydrogen (fuel) is performed. A porous body can decide a hydrogen (fuel) pole that a wrap pattern becomes the optimal according to each condition. since

it is easy to dry the inlet port of hydrogen -- a pattern consistency -- high -- an outlet -- a consistency -- low -- etc. -- it is .

[0067] The porous body 17 is in contact with the bottom of a water reservoir unit 20, and can suck up the water of a water reservoir unit 20. The water generated on the oxygen (oxidizer) pole 13 and the water which flowed in flow, and a water reservoir unit 20 falls, and is stored.

[0068] During operation of a fuel cell, water passes along the solid-state polyelectrolyte film 11, and flows from the hydrogen (fuel) pole 12 to the oxygen (oxidizer) pole 13. The water generated by the reaction flows and falls along the oxygen (oxidizer) pole 13 on the water which flowed, and the oxygen (oxidizer) pole 13, and it is stored in a water reservoir unit 20. The stored water is supplied in the direction of an arrow head C by capillarity through a porous body 17. Water is again absorbed by the hydrogen (fuel) pole 12 from a porous body 17, and it circulates through the solid-state polyelectrolyte film 11.

(An example 3 - an example 11, and the example 1 of a comparison - the example 12 of a comparison) As an example 3 - an example 8 The solid-state polyelectrolyte (trade name: product made from Nafion; U.S. Du Pont) which turns into a solid-state polyelectrolyte from a commercial perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer is used. Impregnation of absorptivity, water retention matter or these precursors thru/or the solution of those was

carried out to this, and the electrolyte of this invention was produced by performing various processings for fixing absorptivity or the water retention matter in a solid-state polyelectrolyte if needed. The approach of the matter and processing which carried out impregnation is shown in a table 1.

[0069]

[A

table

1]

実施例 番 号	膜 製 法		吸水率 (wt %)	相对 導電率
	浸 物 質	処理方法		
3	澱粉／ポリアクリル酸Na	加熱重合	47	130
4	不飽和化澱粉／アクリロニトリル	加熱重合	38	76
5	カルボキシメチルセルロース	架橋剤処理	14	118
6	ポリビニルアルコール	架橋剤処理	22	84
7	ポリアクリル酸Na	加熱重合	39	135
8	シリカゾル／ポリビニルアルコール	加温	28	103

It is JIS about the obtained electrolyte for fuel cells. K Water absorption was measured by the approach according to 7209. That is, after drying the electrolyte membrane made into a sample at 50 degrees C on the 1st, it was immersed in underwater [about 23-degree C] for one day, and the water absorption per unit quantity was searched for from the weight difference before and behind

immersion. This result was written together to a table 1.

[0070] Moreover, the solution (product made from Aldrich) of above-mentioned Nafion and the solution of an absorptivity polymer are applied on a glass plate as an example 9 - an example 11, desiccation clearance of the solvent is carried out and the result at the time of producing a film is shown in a table 2.

[0071]

[A table 2]

実施例 番 号	膜 製 法		吸水率 (wt%)	相对 導電率
	塗布物質	固体重量比混合率		
9	澱粉／ポリアクリル酸Na	0.1	214	142
10	ポリビニルアルコール	0.05	87	121
11	ポリアクリル酸Na	0.05	92	153

In addition, in a table 2, solid-state ratio mixing percentage shows the mixed ratio of a solid-state polyelectrolyte, absorptivity, or the water retention matter, and shows (the weight of the weight / absorptivity of a solid-state polyelectrolyte, or the water retention matter).

[0072] Moreover, when the commercial Nafion film is respectively used as it was as the example 1 of a comparison, and an example 2 of a comparison, the water absorption in the case of the sample which produced the film only by the starch /

sodium polyacrylate copolymerization polymer which is a kind of an absorptivity polymer is shown in a table 3.

[0073]

[A table 3]

比較例 番号	電 解 質 膜	吸水率 (wt%)	相対 導電率
1	パーフルオロカーボンスルホン酸 (Nafion)	5	100
2	澱粉／ポリアクリル酸ナトリウム共重合ポリマー	86000	32

In addition, the percentage showed the conductivity calculated from the value (it measures by 1kHz) of the alternating current impedance of the unit thickness measured on both sides of these film with two platinum plates in the condition after water absorption measurement termination (water absorption condition) to the last train of each table as relative conductivity on the basis of the value of the commercial Nafion film.

[0074] It turns out that it has high water retention ability, and the electrolyte built over this invention so that clearly from these table 1, a table 2, and a table 3 shows high ion conductivity with the property of electrolyte membrane original compared with the solid-state polyelectrolyte film which does not contain absorptivity or the water retention matter.

[0075] Next, the simulation fuel cell of a solid-state polyelectrolyte mold was produced using some of these film. The mimetic diagram is shown in drawing 6 .

First, it contained in the simulation cel container 25 as shows this generation-of-electrical-energy object 6 that carried out thermocompression bonding of the catalyst bed which becomes electrolytic both sides from platinum support carbon powder and carbon fluoride, and a nickel mesh was contacted to this and used as the charge collector to drawing 6 , the air chamber 8 for supplying air and a fuel to electrode both sides, an air inlet 21, the air outlet 22 and the combustion chamber 7, the fuel inlet port 9, and the fuel outlet 10 were formed, and the simulation fuel cell was created.

[0076] A continuous line shows the potential-current curve at the time of supplying the hydrogen gas which passed the inside of 80-degree C warm water to the fuel electrode side of the simulation fuel cell of the solid-state polyelectrolyte mold produced using the electrolyte membrane for fuel cells of an example 9, and the electrolyte membrane of the example 1 of a comparison using said simulation fuel cell to drawing 7 . It turns out that the example 2 (91 in drawing) excels the example of a comparison (93 in drawing) in the generation-of-electrical-energy property. Furthermore, although it changed to the curve respectively shown with a broken line when the supply fuel was changed to desiccation hydrogen, in the example (92 in drawing), it turns out to

sharp property lowering being accepted in the example of a comparison (94 in drawing) that the effect of supply moisture content lowering is small.

[0077] Furthermore, when the methanol heated at 60 degrees C was supplied to these cels, it turned out that it can generate electricity even if a property like drawing 5 is acquired and it does not supply water with a methanol.

[0078] Drawing 9 is the schematic diagram showing the mass transfer on the electrolyte when supplying a methanol to a fuel electrode. As shown in drawing 9 (b), when an electrochemical reaction will progress also by supply of only a methanol if water required for proton generation from a methanol can be filled up from an oxidizer side according to an operation of the absorptivity in an electrolyte or the water retention matter as shown in drawing 9 (a), but there is no supplement of the water from an oxidizer side, it is thought that an electrochemical reaction does not occur.

(Example 12) The small solid-state polyelectrolyte mold fuel cell of a laminating mold was made as an experiment. The magnitude of the cell cel by which the laminating was carried out is 3cm in 8cm long, 5cm wide, and thickness.

[0079] Drawing 10 is the fragmentary sectional view showing the 1 operation aspect of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell of this invention. The example 3 is the same as an example 1 except for the following one point.

[0080] A different point has integral construction by the connection section 26 of

a porous body with all the common porous bodies 17 and 18 by which the laminating was carried out, and water can move freely with surface tension etc. in the inside of a porous body. However, this common connection section 26 is divided by the shutter 28 of an electric insulator for every cell cel. At the time of usual, this shutter is a closed state and is intercepting the current which flows through the common connection section 26.

[0081] During operation of a fuel cell, water passes along the solid-state polyelectrolyte film 11, and flows from the hydrogen (fuel) pole 12 to the oxygen (oxidizer) pole 13. The water generated by the reaction on the water which flowed, and the oxygen (oxidizer) pole 13 is sucked up by the porous body 18, passes along 19 with surface tension etc., and is supplied to 17. Water is again absorbed by the hydrogen (fuel) pole 12 from 17, and it circulates through the solid-state polyelectrolyte film 11.

[0082] A shutter 28 adjusts balance to the water in an aperture and the common connection section 26 at any time during operation. After adjustment, a shutter 28 is closed again and maintains a closed state.

(Example 13) The small solid-state polyelectrolyte fuel cell of a laminating mold was made as an experiment. The magnitude of the cell cel by which the laminating was carried out is 3cm in 8cm long, 5cm wide, and thickness.

[0083] Drawing 11 is the fragmentary sectional view showing the 1 operation

aspect of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell of this invention. The example 4 is the same as an example 1 except for the following two points.

[0084] One of the different points is connected by the connection section 27 of a porous body with shutter 29 in the hydrogen (fuel) pole and oxygen (oxidizer) pole of the maximum both sides of a cell cel by which the laminating was carried out, and water can move freely with surface tension etc. in the inside of a porous body. However, this connection section 27 is closed by the shutter 29 of an electric insulator, and is intercepting the current which flows through the connection section 27.

[0085] Other one of the different points is the point that a porous body is not formed in the front face of the hydrogen (fuel) pole of a cell cel, and an oxygen (oxidizer) pole, but the thin slot is formed instead. With surface tension etc., a thin slot is transmitted, water is moved, and the front face of two poles is moistened.

[0086] During operation of a fuel cell, water passes along the solid-state polyelectrolyte film 11, and flows from the hydrogen (fuel) pole 12 to the oxygen (oxidizer) pole 13. the thin slot 30 where the water generated by the reaction on the water which flowed, and the oxygen (oxidizer) pole 13 was formed on the electrode -- being transmitted -- flowing -- the connection section 19 of a porous body -- a passage -- a hydrogen (fuel) pole side -- supplying -- having . It

transmits and flows, is again absorbed by the hydrogen (fuel) pole 12, and circulates through the thin slot 31 where water was formed in hydrogen (fuel) best quality of surface tension etc. from here through the solid-state polyelectrolyte film 11.

[0087] During operation, a shutter 29 detects the imbalance of the moisture of both sides, and adjusts the balance of the water in an aperture and the connection section 27. After adjustment, a shutter 29 is closed again and maintains a closed state.

[0088]

[Effect of the Invention] If this invention is used as explained above, it can operate without complicated moisture control in a polymer electrolyte fuel cell, and the system for humidification and feed water is unnecessary, and the miniaturization of a fuel cell can be realized.

[0089] Moreover, according to the electrolyte concerning this invention, a fuel cell can be operated without complicated moisture control, and especially, the direct conversion by supply of only the methanol fuel which needed simultaneous supply with water also becomes possible until now, and it contributes to the miniaturization of a fuel cell further.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The structure illustration of the electrolyte membrane for fuel cells of this invention.

[Drawing 2] The mimetic diagram of the mass transfer within the electrolyte membrane for fuel cells of this invention using the solid-state polyelectrolyte of proton conductivity.

[Drawing 3] The fragmentary sectional view showing the 1 operation aspect of this invention.

[Drawing 4] The fragmentary sectional view showing the 1 operation aspect of this invention.

[Drawing 5] The fragmentary sectional view showing the 1 operation aspect of this invention.

[Drawing 6] The block diagram of the simulation fuel cell concerning the example of this invention.

[Drawing 7] Potential-current characteristic drawing at the time of supplying hydrogen gas to the fuel cell concerning the example of this invention.

[Drawing 8] Potential-current characteristic drawing at the time of supplying a methanol to the fuel cell concerning the example of this invention.

[Drawing 9] The mimetic diagram of the mass transfer within the solid-state polyelectrolyte film of this invention in the case of methanol direct conversion.

[Drawing 10] The fragmentary sectional view showing the 1 operation aspect of this invention.

[Drawing 11] The fragmentary sectional view showing the 1 operation aspect of this invention.

[Description of Notations]

1	--	Electrolyte	for	fuel	cells
2	--	Solid-state			polyelectrolyte
3	--	Absorptivity	or	water	retention matter
4	--	The migration direction of the proton in an electrolyte			
5	--	The migration direction of H ₂ O in an electrolyte			
5'	--	The migration direction of H ₂ O in an electrolyte			
6	--	Generation-of-electrical-energy			component
7	--	Combustion			chamber
8	--	Air			chamber
9	--	Fuel		inlet	port
10	--	Fuel			outlet
11	--	Solid-state		polyelectrolyte	film
12	--	Hydrogen		(fuel)	pole

13	--		Oxygen	(air)	pole
14	--	Path	of	hydrogen	(fuel)
15	--	Path	of	oxygen	(air)
16		--			Separator
17,	18,	19	--	Porous	body
20	--	Water		reservoir	unit
21		--		Air	inlet
22		--		Air	outlet
23	--		Negative-electrode		terminal
24	--		Positive-electrode		terminal
25	--	Simulation		cel	container
26	--	The	common	connection	section
27		--		Connection	section
28		29		--	Shutter
30	--	Thin	slot	of	an oxygen (oxidizer) pole
31	--	Thin	slot	of	a hydrogen (fuel) pole

91 -- Generation-of-electrical-energy property of this example at the time of humid hydrogen gas supply

92 -- Generation-of-electrical-energy property of this example at the time of desiccation hydrogen gas supply

93 -- Generation-of-electrical-energy property of the example of a comparison at
the time of humid hydrogen gas supply

94 -- Generation-of-electrical-energy property of the example of a comparison at
the time of desiccation hydrogen gas supply

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-283094

(43)公開日 平成 5 年(1993)10月29日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 8/10
8/04
8/06

識別記号

J
W

庁内整理番号

9062-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平4-103896

(22)出願日

平成 4 年(1992) 3 月31日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 池谷 裕俊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株
式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 鶴田 慎司

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株
式会社東芝総合研究所内

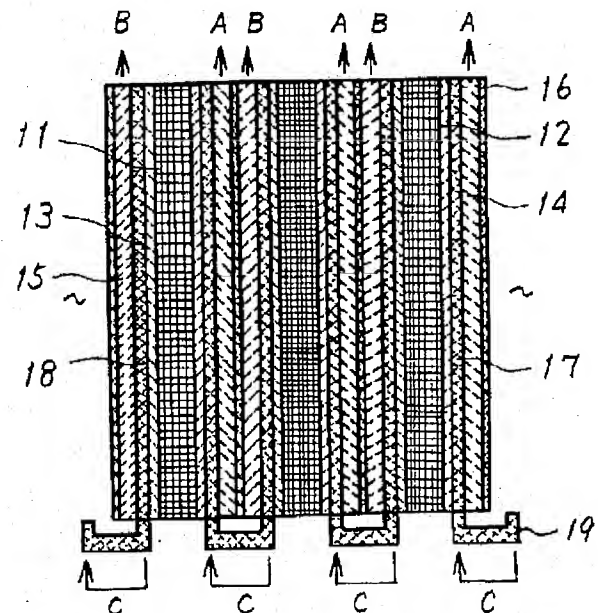
(74)代理人 弁理士 則近 憲佑

(54)【発明の名称】 燃料電池

(57)【要約】

【目的】 固体高分子型燃料電池においては、電解質に水分を供給する、空気極で発生する水分の除去等、複雑な水分の制御が必要となる。本発明は、上記の如くの水分制御を不要にし作動する燃料電池の小型化を図るものである。

【構成】 積層された固体高分子電解質型燃料電池の酸素極側と水素極側を多孔質体によって連結し、水分が通過できるようにする。酸素極側で発生した水分および電池セル内部で水素極側から酸素極側へ移動した水分を集め、これら水分を多孔質体を通して水素極側へ表面張力により移動させ、水素極側に必要な水分の補給に当てる。固体高分子電解質と吸水性もしくは保水性物質を備える燃料電池用電解質を燃料電池に用いられるものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極と、酸化剤極と、燃料極及び酸化剤極により挟持された固体高分子電解質とからなり、燃料極と酸化剤極のどちらか一方が水分を発生する電極

(水分発生極)である燃料電池において、燃料極と酸化剤極とが水分通路で連結され、少なくとも通路の水分発生極に接する部分が水分浸透性を有する物質よりなることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 燃料極と、酸化剤極と、燃料極及び酸化剤極とにより挟持された電解質とからなる燃料電池において、電解質が固体高分子電解質と、吸水性もしくは保水性物質とを含有することを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

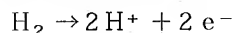
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料電池に関する。

【0002】

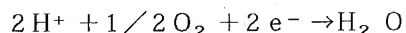
【従来の技術】従来燃料電池は大型の発電システムとして開発されてきた。したがって、「電池」という名称はあるものの、一種の発電プラントであり、燃料電池セルを中心に、燃料供給システム、水補給システム、燃焼制御システム、冷熱制御システム、その他のシステムから構成された複雑な発電システムとなっている。

【0003】固体分子電解質型燃料電池は100℃前後



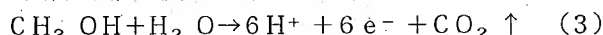
(1)

酸素極側では、



(2)

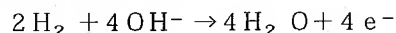
の反応が進行する。燃料極側では常に水素ガスが供給されているため電極表面の水分はこのガスと共に蒸散し、表面の乾燥が起こる。そのため電極表面に存在する酸化触媒による電気化学反応が阻害され、さらに燃料極近傍の固体高分子電解質においてもイオン解離が阻害されてイオン伝導能力が低下する。酸化剤極側では、電極表面で水分が生成しているため、触媒表面と反応物質、すな



(3)

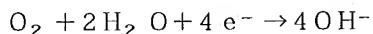
で示すように水の消費を伴うため電極表面の水分はより欠乏し易くなる。

【0009】一方、電解質中を水酸化イオン(OH⁻)



(4)

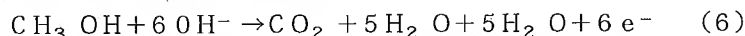
酸化剤極(酸素極)側では、



(5)

の反応が進行する。

【0010】また、上記の固体高分子電解質をメタノール直接発電に適用すると、酸化剤極(酸素極)の反応は



(6)

であり、プロトン導電性固体電解質とは逆に酸化剤極側の水の欠乏と、燃料極側で生成する水の除去が問題となる。

【0011】しかし、いずれのタイプの電解質を用いた場合においても、上述のような問題を解決するために、従来の固体高分子電解質型の燃料電池はポンプ、ブロー

ないしはそれ以下の低温で運転でき、かつこれに準ずる低温で作動するリン酸型燃料電池やアルカリ電解液型燃料電池のような電解液およびこれを保持するマトリックスを用いないため系の簡素化、小型軽量化の可能性のある燃料電池として注目されている。

【0004】この燃料電池は電解質として電解液の代りにイオン交換能を有する高分子化合物からなる固体高分子電解質を用いることを特徴としており、これにより電解質の流失阻止、陽陰両極の反応物質の混合防止などを簡易な系で実現している。

【0005】しかし、固体高分子電解質を正常に働かせるためには、電解質膜や電極を加湿するなどにより、イオンの溶媒となる水分の供給が不可欠である。

【0006】例えば、電解質中を水素陽イオン(プロトン)が移動するタイプの燃料電池では燃料極(陰極、アノード)の乾燥が起こりやすく、特に有機燃料による直接発電の場合には水の消費も起こるのに対し、酸化剤極(陽極、カソード)側では水が生成するため、燃料極への水の補給や酸化剤極表面の水の除去が必要となる。

【0007】プロトン導電性固体高分子電解質を用いた酸素・水素反応型の燃料電池の例で示すと、燃料極(水素極)側では

わち酸素との接触が妨げられ電気化学反応が阻害される。

【0008】また、有機燃料、たとえばメタノールによる直接発電の例では酸化剤極側の反応は上の例(式(2))と同じであるが燃料極(メタノール極)側の反応は、

が移動するタイプの陰イオン導電性固体高分子電解質を用いた酸素・水素反応型の燃料電池においては、燃料極(水素極)側では、

上記の式(4)の反応と同様であるが、燃料極(メタノール極)の反応は、

等を用いた水補給システムや、ガスの温度や流速を制御し生成水を気散させるシステム等複雑な配管系、駆動系、制御系を備えていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】以上のように燃料電池では両電極の水分バランスの制御が運転を正常に行わせ

る上で重要であり、特に固体高分子電解質型燃料電池では電解質自体の水分制御と相俟ってきめ細かい制御を行うことが要求される。しかし、このような制御のための機構を組み込むことは固体高分子電解質型の燃料電池の本来の長所である小型軽量化の妨げとなるばかりでなく、低温作動型の場合には生成水の気散にも外部からのエネルギー供与を必要となるなど種々の困難が伴うという問題がある。

【0013】本発明は、このような複雑な水分制御なしに運転の行える燃料電池を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段及び作用】本願の第1の発明は、燃料極と、酸化剤極と、燃料極及び酸化剤極により挟持された固体高分子電解質とからなり、燃料極と酸化剤極のどちらか一方が水分を発生する電極（水分発生極）である燃料電池において、燃料極と酸化剤極とが水分通路で連結され、少なくとも通路の水分発生極に接する部分が水分浸透性を有する物質よりなることを特徴とする燃料電池である。

【0015】本願において、水分発生極とは、燃料電池の運転時における燃料極または酸化剤極上での電極反応により水を生成する電極のことを示す。

【0016】つまり、プロトン導電性の電解質を用いた場合、式（2）に示されるように酸素極が電極反応により水を生成するため、酸化剤極が水分発生極となる。

【0017】逆に陰イオン導電性電解質を用いた場合、式（4）に示すように燃料極が水分発生極となる。

【0018】本発明の燃料電池の構成は、積層された酸化剤極側と燃料極側が、電池セルの外部で、水分通路によって連結され、その通路を電極から発生した水分が水の毛管現象をはじめとする表面張力等の浸透作用で移動するところにその特徴がある。

【0019】したがって、本発明の燃料電池は、酸化剤極と燃料極を結ぶ二つの水分の通路を有する。すなわち電池セルの内部の固体高分子電解質膜を通る通常の通路と、上記電池セルの外部の通路である。

【0020】また本発明の燃料電池の構成の他の特徴は、外部の該通路を通して水分を移動させるために、水の浸透作用のみを用い、ポンプ、プロフ等の動力装置を用いない点にある。

【0021】したがって、該通路にはポンプその他の一切の動力装置およびそれに付帯する配管、駆動装置、制御装置は設置されていない。

【0022】本発明の燃料電池の特徴である、酸化剤極と燃料極を結ぶ電池セルの外部の水分の通路は、水分が動力を用いずに移動できるものであればどのようなものであってもよいが、通常は、水分が表面張力等の浸透作用で移動できるような、多孔質体、毛細管、細い溝、親水表面、繊維、織物、吸水性ポリマー、これらの混合物等で構成される。

【0023】上記通路を構成する材料は、セラミックス、ガラス、プラスチック、金属その他何であってもよい、自由に形状を付与できる点でプラスチックが好ましく、ある程度の耐熱性が欲しい場合には、弗素樹脂の多孔質体や、フェノール樹脂（例えば、フェノール樹脂粒子をポリエステル不織布等が複合化したもの）などの熱硬化樹脂が好ましい。

【0024】これらの材料で構成される通路は、酸化剤極から燃料極まで同一材料で構成されてもよいが、部分的に異なった材料で構成されてもよい。

【0025】また通路は、これらの材料で酸化剤極から燃料極まで連続的に連結されてもよいが、不連続的、部分的にこれらの材料が用いられてもよい。要するに、酸化剤極側と燃料極側を結ぶ水分の通路が電池セルの外部（電池セルの内部の固体高分子電解質膜以外に）あり、それを通して水分が自由に移動できるものであれば、どのような通路でもよい。

【0026】通路の中の水は、通路を連続的に満たしていてもよいし、通路中に断続的に存在してもよい。典型的に連続的の例は、多孔質体で酸化剤極側と燃料極側を結ぶ通路を形成した場合である。水は多孔質体中を連続的に満たし、両極を結ぶ。典型的に断続的な例は、例えばプロトン導電性の固体高分子電解質を用いた場合、酸化剤極側の下方に水受けを作り、酸化剤極側の水をそこに滴下させ、水受けと燃料極側を多孔質体で結んだ場合である。このとき水は酸化剤極と水受けの間で不連続となる。もちろん陰イオン導電性の固体高分子電解質を用いた場合は、燃料極側に水受けを設置し、水受けから酸化剤極を多孔質体で結ばばよい。

【0027】また連続と断続を組み合わせることもできる。図10は積層されたすべての酸化剤極側と燃料極側を共通の水路で結んだ場合の燃料電池の概略図である。図10において積層した固体高分子電解質膜11の両側に、燃料極12、酸化剤極13が形成されている。両極に沿って、それぞれ燃料の通路14、酸素の通路15があり、これは隔離板16によって分離されている。燃料および酸化剤（空気）は、それぞれ、矢印A、Bの向きに各通路を流れる。さらに両極12、13に沿って水分の通路となるフェノール樹脂製の多孔質体17が形成され、酸化剤極側と燃料極側が連結されている。この場合には、固体高分子電解質膜の数に対応した可動シャッター28を図のように形成する。この開閉できるシャッターは電気絶縁体で構成されており、閉状態の時、電気、水を遮断する。開状態のときは水を通す。

【0028】通常このシャッターは閉状態になっており、シャッターの両側に電流が流れるのを防いでいる。シャッターの両側の水分のバランスが著しく損なわれた時、一時的にシャッターが開き、水を流してシャッターの両側の水分のバランスを回復する。

【0029】電池セルを複数積層した積層構造の燃料電

池において、任意の酸化剤極側と任意の燃料極側を結ぶことができる。しかし、一般に任意の酸化剤極側と任意の燃料極側を結ぶ時には、上記シャッターその他の何等かの方法により、水を不連続にし、水を通して流れる電流リークを防ぐことが好ましい。

【0030】それに対し、隣り合う電池セルの酸化剤極側と燃料極側を結ぶ通路は、両者が同電位であるため水を不連続にする必要はなく、簡単な構造にすることができる。また水の流路最短にする意味からも特に好ましい構造である。

【0031】また、同一電池セルの酸化剤極側と燃料極側を結ぶ通路も、電流リークは僅かであって、実質的にはあまり問題なく、水を不連続にしなくてもよい。したがって、これも簡単な構造にすることができ、水の流路も短いので特に好ましい構造である。

【0032】本発明の燃料電池においては、積層された酸化剤極側と燃料極側が電池セルの外部で水分の通路により連結され、毛管現象の作用によって、水分が自由に移動できるようになっている。

【0033】例えばプロトン導電性電解質を用いた場合、燃料電池が作動すると、電池セルの内部で、固体高分子電解質膜を通して、水は燃料極側から酸化剤極側へ流れるので、その結果、酸化剤極側が水分が豊富になり、燃料極側が水分が欠乏する。

【0034】両電極の水分のバランスが崩れると、水分は外部の通路を通して酸化剤極側から燃料極側へ、表面張力により移動し、それによって燃料極側の水分が自動的に補給される。また、陰イオン導電性電解質を用いた場合は、逆に酸化剤側から燃料極側へ水分が補給される。

【0035】以上のように、本発明の燃料電池においては、燃料極側又は酸化剤極側に必要な水は、常に自動的に補給される。しかも、この補給は、ポンプなどの動力（エネルギー消費）装置を必要とせず、動力装置に伴う複雑な配管システム、駆動システム、制御システムも不要である。

【0036】更に本発明においては、燃料電池が必要とする水は、燃料電池自身で自給自足することができ、外部からの水の補給は必要ない。このように本発明の燃料電池は、非常に簡単な電池システムであり、小型化が可能である。

【0037】また本発明においては、水は表面張力により、必要十分なだけ常に自動的に供給されるため、ポンプなどの動力装置による供給の場合にみられる、過剰供給あるいは供給不足による電池性能の阻害等のトラブルがない。

【0038】また本願の第2の発明は、燃料極と、酸化剤極と、燃料極及び酸化剤極とにより挟持された電解質とからなる燃料電池において、電解質が固体高分子電解質と、吸水性もしくは保水性物質とを含有することを特

徴とする燃料電池である。

【0039】すなわち、本発明の燃料電池は電解質として通常の固体高分子電解質の主構成物質であるイオン交換能を有する高分子化合物（高分子電解質）の他に膜内に水分を供給・保持し、あるいは濃度勾配にしたがって水分を通過させ得る吸水性もしくは保水性物質を並存させたものを用いていることを特徴としている。

【0040】本発明の燃料電池に用いる電解質の構成及び機構を模式図によって説明する。図1にプロトン導電性の場合の本発明に係る電解質の構造模式図を示す。図1において、燃料電池用電解質1は、固体高分子電解質2内に吸水性もしくは、保水性物質3が保持されている。

【0041】図2にこの電解質内での物質移動の模式図を示す。図2で明らかなように本発明の燃料電池用電解質は高分子固体電解質本来のイオン（プロトン）導電性を示すと共に、吸水性もしくは保水性物質の働きにより自ら吸水性ないし保水性を示すため酸化剤触媒表面で生成した水を速やかに吸収して触媒表面に常に反応性物質と接触できる状態に保ち、同時に膜内および燃料極表面の乾燥を防止する働きも示す。

【0042】つまり、燃料極側で生成したプロトンは、固体高分子電解質のプロトン導電性により酸化剤極側（矢印4の方向）に輸送される。また、酸化剤極側で生成した水は、吸水性もしくは保水性物質の働きにより、矢印5、及び矢印5'の如く、燃料極表面及び電解質内に送られ水分が保持される。

【0043】また、陰イオン導電性の固体高分子電解質の場合、上記とは場合全く固体に燃料極側で生成した水は酸化剤極表面及び電解質内に送られ水分が保持される。

【0044】以上のように本発明に係る電解質は自ら吸水性ないし保水性を示すため一方の電極触媒表面で生成した水を速やかに吸収して触媒表面を常に反応性物質と接触できる状態に保つと共に、吸収した水は電解質中を濃度勾配にしたがって拡散し、他方の電極表面の乾燥を防止する働きも示す。さらにこの過程において電解質自体も外部からの加湿無しに常に有効なイオン解離、イオン伝導特性を維持できるという優れた性質を示す。

【0045】したがって本発明の燃料電池では、加湿・給水のための別段の機構を設ける必要はなく、また生成水除去のための機構も簡素化できる。

【0046】本発明に係る吸水性もしくは保水性物質としては、澱粉／アクリロニトリル共重合体、架橋アクリル酸塩、架橋ポリエチレンオキサイド等の吸水性高分子化合物；シリカヒドロゲル、変成蛋白質（ゼラチン）等のゲル状化合物などが利用できる。

【0047】また本発明に係る固体高分子電解質は、プロトン導電性固体高分子電解質として、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー（商品名；Nafion（米

国Du Pont社製)スルホン酸基を有するポリスチレン系の陽イオン交換膜、陰イオン導電性固体高分子電解質として、陰イオン交換膜である商品名:Perma-plex BHD(伊:フィアット社製)を挙げることができる。

【0048】本発明に係る電解質の最も簡便な製法は固体高分子電解質に吸水性もしくは保水性物質、たとえばポリビニルアルコールなどの水溶液を含浸させる方法である。

【0049】しかし、これらの吸水性もしくは保水性物質は使用条件下で固体高分子電解質中に固定されている必要があり、したがって燃料電池の構造、使用温度、燃料、酸化剤などの条件によっては予め固体化のための処理を必要とする場合もある。そのために、固体高分子電解質に吸水性もしくは保水性物質の前駆体ないしその溶液を含浸させた後この前駆体を処理して電解質膜に吸水性もしくは保水性物質を固定する方法が有効である。たとえば、水溶性高分子を固体高分子電解質に含浸させた後、架橋剤で処理して不溶化する方法、ケイ酸アルカリを固体高分子電解質膜に含浸させた後、酸処理によりゲル化する方法等が利用できる。

【0050】また、固体高分子電解質を製造する段階で吸水性もしくは保水性物質を共存させる方法として固体高分子電解質の溶液と吸水性もしくは保水性物質の溶液とを同時にキャストした後、溶媒を除去する方法なども利用できる。

【0051】このようにして作製した電解質膜と燃料極、酸化剤極を組合わせることにより本発明の燃料電池を製造することができる。

【0052】本発明に係る電解質は加湿・給水の必要がほとんど無く、またその水分透過性により、この膜で隔てられた陽陰両極の水分バランスのコントロールも極めて容易になるという特徴を有する。

【0053】したがって、この電解質を用いた本発明の固体高分子電解質型の燃料電池は燃料もしくは酸化剤を介しての電解質加湿のための機構を必要とせず、また再結合反応によって生成する水分の一部を電解質内及び電解質の反対側に移動させて再利用するため低温型燃料電池で特に問題とされる排水・排蒸気処理に要する機構も削減ないし簡略化し得る。

【0054】さらに、本発明の燃料電池をメタノール等の有機燃料による直接発電型燃料電池として用いる場合にも、例えばプロトン導電性固体高分子電解質を用いる場合には燃料極側で消費する水を酸化剤極側での生成水で補うことができ、陰イオン導電性固体高分子電解質を用いる場合には酸化剤極側で消費する水を燃料極側での生成水で補給できる。したがって反応水供給用容器の小容積化ないし水循環系の省略が可能となる。

【0055】以上のように本発明に係る電解質は水分コントロールが容易にし、これを用いた本発明の燃料電池

は制御が容易で小型であるという実用上極めて有利な特性を示す。

【0056】

【実施例】以下の本発明の実施例を説明する。

(実施例1)積層型の小形固体高分子電解質型の燃料電池を試作した。積層された電池セルの大きさは、縦8cm、横5cm、厚さ3cmである。

【0057】図3は本発明の固体高分子電解質型の燃料電池の一実施様態を示す部分断面図、図4は部分平面図である。本燃料電池は図示していない冷却部によって、運転時60℃となるように調整されている。

【0058】図3において、積層した固体高分子電解質膜11の両側に、水素(燃料)極12、酸素(酸化剤)極13が形成されている。両極に沿ってそれぞれ水素(燃料)の通路14、酸素(空気)の通路15があり、これらは隔離板16によって分離されている。水素(燃料)および酸素(空気)は、それぞれ矢印A、Bの向きに各通路を流れる。また、各セルは、電氣的に導通されている。

【0059】両極12、13に沿ってそれぞれ水分の通路となるフェノール樹脂製の多孔質体17、18が形成されている。図4に垂直方向の断面図をしめす。図4に示したように、多孔質体17、18は水素(燃料)極12、酸素(酸化剤)極13の一部を覆っている。

【0060】多孔質体が覆っている部分から、両極と多孔質体の間に水の授受が行われる。多孔質体が覆っていない部分から、両極と水素(燃料)あるいは酸素(空気)との反応が行われる。多孔質体が両極を覆うパターンは、それぞれの条件に応じて、最適になるように決めることができる。例えば、水素の入口は乾燥しやすいからパターン密度を高く、出口は密度を低く等である。

【0061】多孔質体17、18は多孔質体の連結部19によって一体構造になっており、多孔質体の中の水は毛管現象により移動することができる。

【0062】燃料電池の運転中は、水は固体高分子電解質膜11を通過して、水素(燃料)極12から酸素(酸化剤)極13へ流れる。流れた水および酸素(酸化剤)極13で反応により生成した水は、多孔質体18で吸い取られ、表面張力により19を通り、17に供給される。17から水は再び水素(燃料)極12に吸収され、固体高分子電解質膜11を通過して循環する。

(実施例2)積層型の小形固体高分子電解質型燃料電池を試作した。積層された電池セルの大きさは、縦6cm、横7cm、厚さ3cmである。

【0063】図5は本発明の固体高分子電解質型燃料電池の一実施様態を示す部分断面図である。本燃料電池は図示していない冷却部によって、運転時60℃となるように調整されている。

【0064】図5において、積層した固体高分子電解質膜11の両側に、水素(燃料)極12、酸素(酸化剤)

極13が形成されている。両極に沿ってそれぞれ水素（燃料）の通路14、酸素（空気）の通路15があり、これらは隔離板16によって分離されている。水素（燃料）および酸素（空気）は、それぞれ矢印A、Bの向きに各通路を流れる。

【0065】水素（燃料）極12に沿って水分の通路となるフェノール樹脂製の多孔質体17が形成されている。多孔質体17は前記図4と同様に水素（燃料）極12の一部を覆っている。

【0066】多孔質体が覆っている部分から、水素（燃料）極と多孔質体の間に水の授受が行われる。多孔質体が覆っていない部分から、水素（燃料）極と水素（燃料）との反応が行われる。多孔質体が水素（燃料）極を覆うパターンは、それぞれの条件に応じて、最適になるように決めることができる。例えば、水素の入口は乾燥しやすいからパターン密度は高く、出口は密度を低く等である。

【0067】多孔質体17は水受け部20の底に接しており、水受け部20の水を吸い上げることができる。水受け部20は酸素（酸化剤）極13で生成した水および流れ込んだ水が流れ落ち、蓄えられるようになっている。

【0068】燃料電池の運転中は、水は固体高分子電解質膜11を通して、水素（燃料）極12から酸素（酸化剤）極13へ流れる。流れた水および酸素（酸化剤）極13で反応により生成した水は、酸素（酸化剤）極13に沿って流れ落ち、水受け部20に蓄えられる。蓄えられた水は毛管現象により多孔質体17を通して矢印Cの方向に供給される。多孔質体17から水は再び水素（燃料）極12に吸収され、固体高分子電解質膜11を通して循環する。

（実施例3～実施例11、及び比較例1～比較例12）実施例3～実施例8として、固体高分子電解質に市販のパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーからなる固体高分子電解質（商品名：Nafion；米国DuPont社製）を用い、これに吸水性もしくは保水性物質、またはこれらの前駆体ないしその溶液を含浸させ、必要に応じて吸水性もしくは保水性物質を固体高分子電解質に固定化するための各種処理を施すことにより本発明の電解質を作製した。含浸させた物質および処理の方法は表1に示す。

【0069】

【表1】

実施例 番 号	膜 製 法		吸水率 (wt%)	相対 導電率
	浸 物 質	処理方法		
3	澱粉／ポリアクリル酸Na	加熱重合	47	130
4	不飽和化澱粉／アクリロニトリル	加熱重合	38	76
5	カルボキシメチルセルロース	架橋剤処理	14	118
6	ポリビニルアルコール	架橋剤処理	22	84
7	ポリアクリル酸Na	加熱重合	39	135
8	シリカゾル／ポリビニルアルコール	加温	28	103

得られた燃料電池用電解質についてJIS K 7209に準じた方法で吸水率を測定した。すなわち、試料とする電解質膜を50℃で1日乾燥した後約23℃の水中に1日浸漬し、浸漬前後の重量差から単位量当りの吸水率を求めた。この結果を表1に併記した。

【0070】また、実施例9～実施例11として上述の

Nafionの溶液（Aldrich社製）と吸水性ポリマーの溶液とをガラス板上に塗布し、溶媒を乾燥除去し、製膜した場合の結果を表2に示す。

【0071】

【表2】

実施例 番 号	膜 製 法		吸水率 (wt%)	相対 導電率
	塗布物質	固体重量比混合率		
9	澱粉／ポリアクリル酸Na	0.1	214	142
10	ポリビニルアルコール	0.05	87	121
11	ポリアクリル酸Na	0.05	92	153

尚、表2において固体比混合率とは、固体高分子電解質と吸水性もしくは保水性物質の混合比率を示し、(固体高分子電解質の重量／吸水性もしくは保水性物質の重量)を示す。

【0072】また、比較例1及び比較例2として各々市販のNafion膜をそのまま用いた場合、および吸水

性ポリマーの一種である澱粉／ポリアクリル酸ナトリウム共重合ポリマーのみにより製膜した試料の場合の吸水率を表3に示す。

【0073】

【表3】

比較例 番 号	電 解 質 膜	吸水率 (wt%)	相対 導電率
1	パーフルオロカーボンスルホン酸 (Nafion)	5	100
2	澱粉／ポリアクリル酸ナトリウム共重合ポリマー	86000	32

なお、各表の最終列にはこれらの膜を吸水率測定終了後の状態(吸水状態)で二枚の白金板ではさみ測定した単位厚さの交流インピーダンスの値(1kHzで測定)から求めた導電率を市販Nafion膜の値を基準とした相対導電率として百分率で示した。

【0074】これらの表1、表2、及び表3から明らかのように本発明に係る電解質は吸水性もしくは保水性物質を含まない固体高分子電解質膜に比べ高い保水能を有し、かつ、電解質膜本来の特性により高いイオン導電性を示すことが分かる。

【0075】次に、これらの膜の幾つかを用い固体高分子電解質型の模擬燃料電池を作製した。その模式図を図6に示す。まず、電解質の両面に白金担持カーボン粉末とフッ化炭素からなる触媒層を熱圧着し、これにニッケルメッシュを接触させて集電体としたこの発電体6を図6に示すような模擬セル容器25に収納し、電極両面に空気および燃料を供給するための空気室8、空気入口21、空気出口22及び燃料室7、燃料入口9、燃料出口10を設け、模擬燃料電池を作成した。

【0076】前記模擬燃料電池を用い実施例9の燃料電池用電解質膜と比較例1の電解質膜を用いて作製した固体高分子電解質型の模擬燃料電池の燃料極側に80℃の温水中を通過させた水素ガスを供給した場合の電位－電

流曲線を図7に実線で示す。実施例2(図中91)の方が比較例(図中93)より発電特性が優れていることがわかる。さらに、供給燃料を乾燥水素に切り替えると各々破線で示す曲線に変化したが、比較例(図中94)で大幅な特性低下が認められるのに対し、実施例(図中92)では供給水分量低下の影響が小さいことがわかる。

【0077】さらに、これらのセルに60℃に加熱したメタノールを供給したところ、図5のような特性が得られ、メタノールと共に水を供給しなくても発電が可能であることがわかった。

【0078】図9はメタノールを燃料極に供給したときの電解質上での物質移動を示す概略図である。図9

(a)に示すように、電解質中の吸水性もしくは保水性物質の作用によりメタノールからのプロトン生成に必要な水を酸化剤側から補充できればメタノールのみの供給によっても電気化学的反応が進むが図9(b)に示す如く、酸化剤側からの水の補充がない場合は、電気化学的反応は生じないと考えられる。

(実施例12)積層型の小形固体高分子電解質型燃料電池を試作した。積層された電池セルの大きさは、縦8cm、横5cm、厚さ3cmである。

【0079】図10は本発明の固体高分子電解質型燃料電池の一実施様態を示す部分断面図である。実施例3は

以下の1点を除き、実施例1と同一である。

【0080】異なる点は、積層されたすべての多孔質体17、18が共通の多孔質体の連結部26によって一体構造になっており、多孔質体の中を水は表面張力等により自由に移動することができる。ただし、この共通の連結部26は、電気絶縁体のシャッター28によって、各電池セル毎に区切られている。通常時このシャッターは閉状態で、共通の連結部26を通して流れる電流を遮断している。

【0081】燃料電池の運転中は、水は固体高分子電解質膜11を通して、水素（燃料）極12から酸素（酸化剤）極13へ流れる。流れた水および酸素（酸化剤）極13で反応により生成した水は、多孔質体18で吸い取られ、表面張力等により19を通り、17に供給される。17から水は再び水素（燃料）極12に吸収され、固体高分子電解質膜11を通して循環する。

【0082】運転中にシャッター28は随時開き、共通の連結部26中の水にバランスを調整する。調整後、シャッター28は再び閉じて、閉状態を維持する。

（実施例13）積層型の小型固体高分子電解質燃料電池を試作した。積層された電池セルの大きさは、縦8cm、横5cm、厚さ3cmである。

【0083】図11は本発明の固体高分子電解質型燃料電池の一実施様態を示す部分断面図である。実施例4は以下の2点を除き、実施例1と同一である。

【0084】異なる点の一つは、積層された電池セルの最両側の水素（燃料）極および酸素（酸化剤）極がシャッター29付きの多孔質体の連結部27によって連結されており、多孔質体の中を水は表面張力等により自由に移動することができる。ただし、この連結部27は、電気絶縁体のシャッター29によって閉じられており、連結部27を通して流れる電流を遮断している。

【0085】異なる点の他の一つは、電池セルの水素（燃料）極および酸素（酸化剤）極の表面に多孔質体は形成されておらず、代わりに細い溝が形成されている点である。水を表面張力等により、細い溝を伝わって移動し、両極の表面を潤す。

【0086】燃料電池の運転中は、水は固体高分子電解質膜11を通して、水素（燃料）極12から酸素（酸化剤）極13へ流れる。流れた水および酸素（酸化剤）極13で反応により生成した水は、電極上に形成された細い溝30を伝わって流れ、多孔質体の連結部19を通り、水素（燃料）極側に供給される。ここから水は表面張力等により水素（燃料）極上に形成された細い溝31を伝わって流れ、再び水素（燃料）極12に吸収され、固体高分子電解質膜11を通して循環する。

【0087】運転中にシャッター29は両側の水分のアンバランスを検知して開き、連結部27中の水のバランスを調整する。調整後、シャッター29は再び閉じて、閉状態を維持する。

【0088】

【発明の効果】以上説明したように、本発明を用いれば固体高分子型燃料電池において、複雑な水分制御なしに作動することができ、加湿・給水のためのシステムが不要であり、燃料電池の小型化が実現できる。

【0089】また、本発明に係る電解質によれば、複雑な水分制御なしに燃料電池を作動させることができ、特に今まで水との同時供給が必要であったメタノール燃料のみの供給による直接発電も可能となり、燃料電池の小型化に一層寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の燃料電池用電解質膜の構造模式図。

【図2】 プロトン導電性の固体高分子電解質を用いた本発明の燃料電池用電解質膜内での物質移動の模式図。

【図3】 本発明の一実施様態を示す部分断面図。

【図4】 本発明の一実施様態を示す部分断面図。

【図5】 本発明の一実施様態を示す部分断面図。

【図6】 本発明の実施例に係る模擬燃料電池の構成図。

【図7】 本発明の実施例に係る燃料電池に水素ガスを供給した場合の電位-電流特性図。

【図8】 本発明の実施例に係る燃料電池にメタノールを供給した場合の電位-電流特性図。

【図9】 メタノール直接発電の場合における本発明の固体高分子電解質膜内での物質移動の模式図。

【図10】 本発明の一実施様態を示す部分断面図。

【図11】 本発明の一実施様態を示す部分断面図。

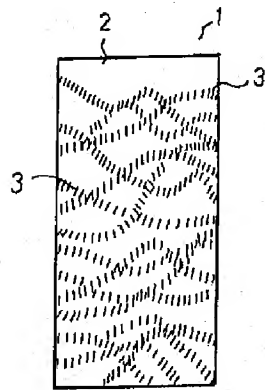
【符号の説明】

- 1…燃料電池用電解質
- 2…固体高分子電解質
- 3…吸水性もしくは保水性物質
- 4…電解質内のプロトンの移動方向
- 5…電解質内の H_2O の移動方向
- 5'…電解質内の H_2O の移動方向
- 6…発電素子
- 7…燃料室
- 8…空気室
- 9…燃料入口
- 10…燃料出口
- 11…固体高分子電解質膜
- 12…水素（燃料）極
- 13…酸素（空気）極
- 14…水素（燃料）の通路
- 15…酸素（空気）の通路
- 16…隔離板
- 17、18、19…多孔質体
- 20…水受け部
- 21…空気入口
- 22…空気出口
- 23…負極端子

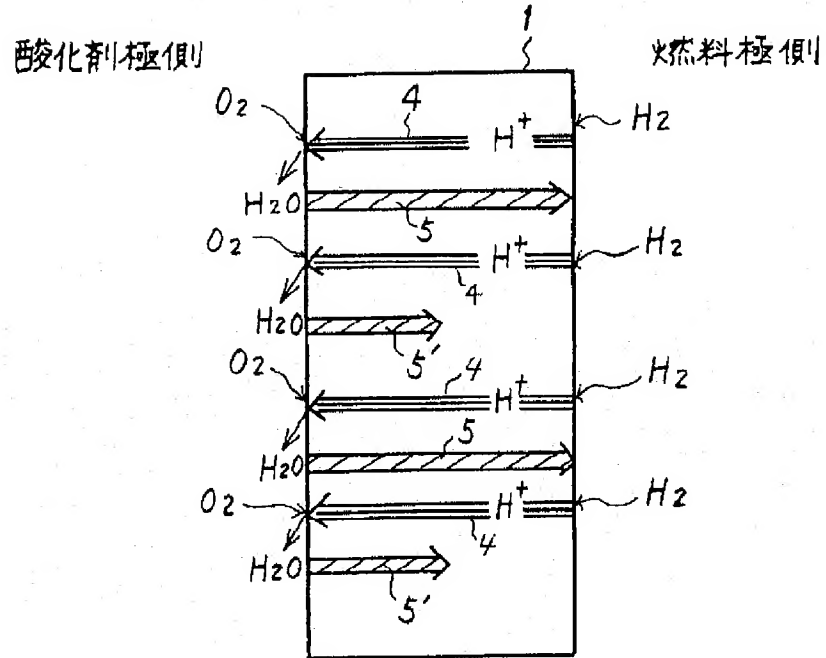
- 24…正極端子
 25…模擬セル容器
 26…共通の連結部
 27…連結部
 28、29…シャッター
 30…酸素（酸化剤）極の細い溝

- 31…水素（燃料）極の細い溝
 91…湿潤水素ガス供給時の本実施例の発電特性
 92…乾燥水素ガス供給時の本実施例の発電特性
 93…湿潤水素ガス供給時の比較例の発電特性
 94…乾燥水素ガス供給時の比較例の発電特性

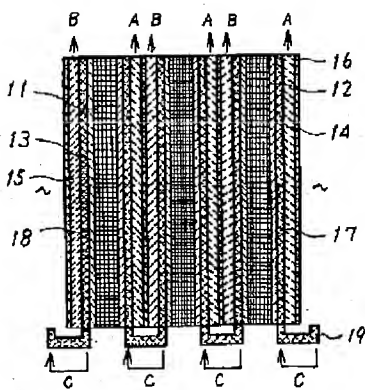
【図1】



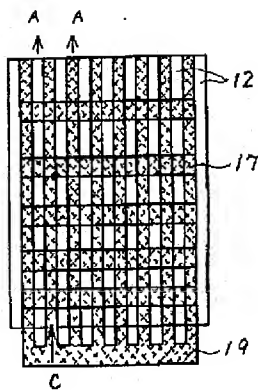
【図2】



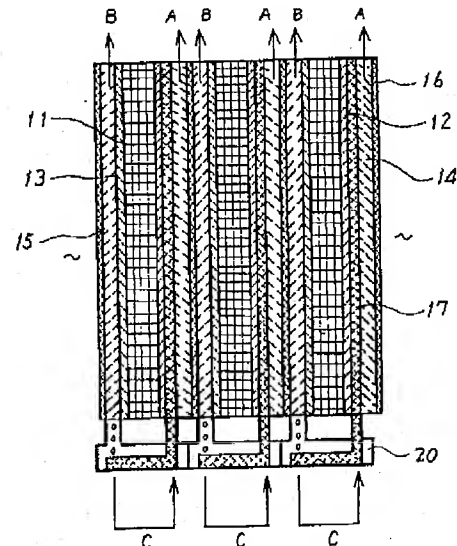
【図3】



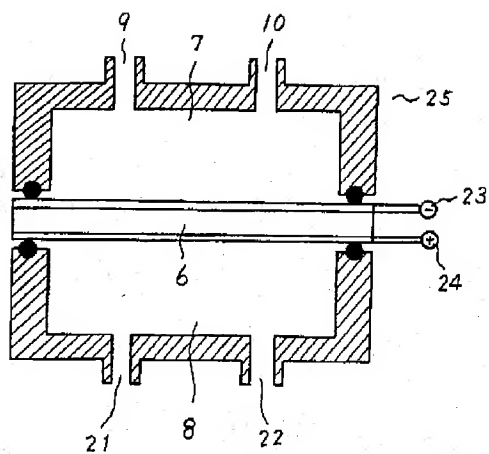
【図4】



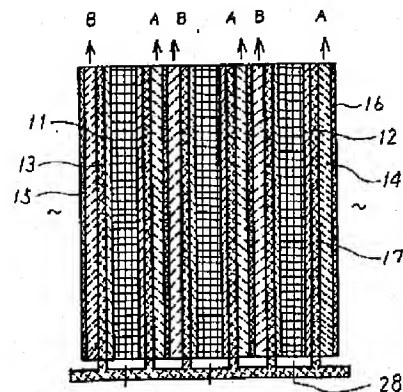
【図5】



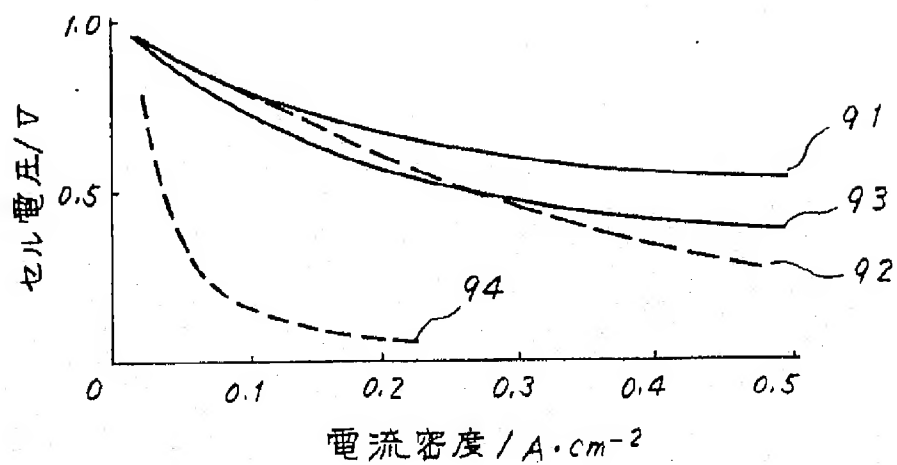
【図6】



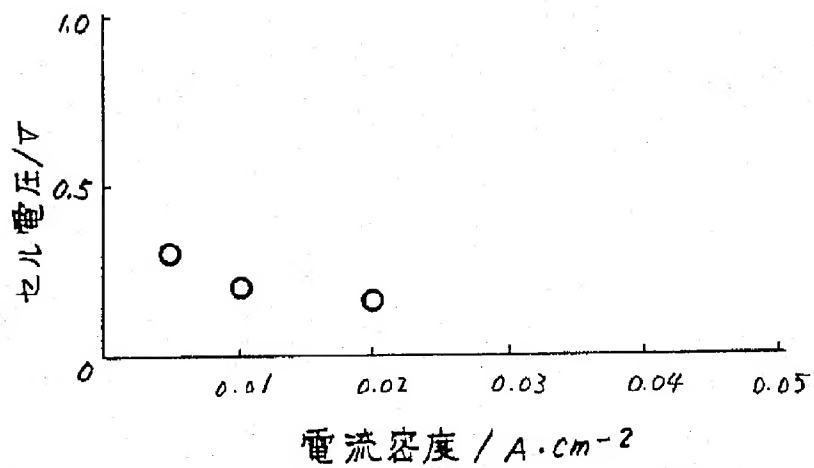
【図10】



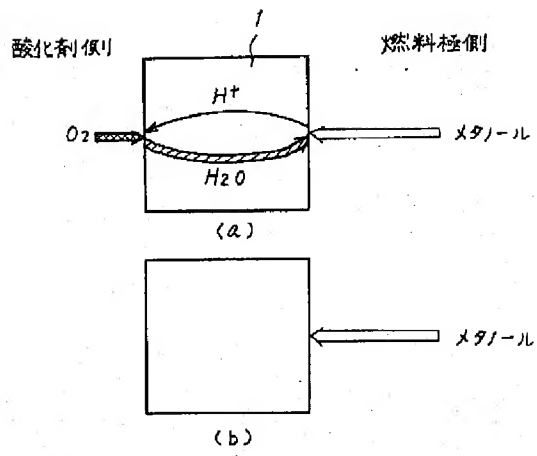
【図7】



【図8】



【図9】



【図11】

